

H 5159



19 BUNDESREPUB  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 42 10 513 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 23 C 22/17

21 Aktenzeichen: P 42 10 513.7  
22 Anmeldetag: 31. 3. 92  
23 Offenlegungstag: 7. 10. 93

DE 42 10 513 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Roland, Wolf-Achim, Dr., 5650 Solingen, DE;  
Gottwald, Karl-Heinz, 5042 Erftstadt, DE; Hamacher,  
Matthias, 5030 Hürth, DE; Brouwer, Jan-Willem, 4044  
Kaarst, DE

54 Nickel-freie Phosphatiervverfahren

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten mit einem definierten Gehalt an Kupfer und einer definierten Kantenlänge der Phosphatkristalle auf Metalloberflächen unter Verwendung von Hydroxylammoniumsalzen, Hydroxylaminkomplexen und/oder Hydroxylamin.

DE 42 10 513 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten auf Metalloberflächen sowie die Anwendung des Verfahrens als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere einer kataphoretischen Tauchlackierung (KTL).

Die Qualität von Phosphatüberzügen vor einer kataphoretischen Tauchlackierung (KTL) hängt von einer Vielzahl von Parametern ab. Dazu zählen physikalische Größen wie Form und Größe der Kristalle, deren mechanische Stabilität und insbesondere die freie Metalloberfläche nach der Phosphatierung, die sogenannte Porenfläche. Bei den chemischen Parametern sind von besonderem Interesse die Alkalistabilität während der kataphoretischen Beschichtung, die Bindefestigkeit des Kristallwassers der Zinkphosphatkristalle beim Einbrennen der Lacke und das Rehydrationsvermögen.

Durch Verwendung von Aktivierungsmitteln vor der Phosphatierung kann man das Schichtgewicht steuern, insbesondere reduzieren. Durch die in den Aktivierungsmitteln vorhandenen polymeren Titanphosphate werden auf der Metalloberfläche aktive Zentren gebildet, von denen aus das Kristallwachstum fortschreitet. Als Ergebnis erhält man einerseits kleinere und mechanisch stabilere Kristalle, andererseits wird die Porenfläche verkleinert und damit der Angriff korrosiver Medien bei Verletzung der Lackierung erschwert.

Im Stand der Technik hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein separates Behandlungsbad vorzusehen, um die Schichtqualität der nachfolgenden Phosphatierung optimal zu beeinflussen. Allerdings ist die Wirkungsdauer (Standzeit) der Aktivierungsbäder begrenzt durch den Eintrag aus den vorhergehenden Reinigerbädern. Insbesondere die Ionen der Wasserhärte deaktivieren die polymeren Titanphosphate.

Es wurde deshalb nach Wegen gesucht, eine dicke porenarme Phosphatschicht mit geringer flächenbezogener Masse auf anderem Wege bzw. zusätzlich zur Aktivierung direkt im Phosphatierbad zu erzielen. Dazu wurden umfangreiche Grundlagenarbeiten durchgeführt. Ein Teil dieser Arbeiten wurde am Institut für Kristallographie der Universität Köln durchgeführt und führte zur Entdeckung einer neuen Kristallphase  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Z. für Kristallographie 196, 312–313 (1991)).

Bariumphosphatüberzüge enthalten kein Zink, weisen jedoch eine Reihe positiver Eigenschaften, wie insbesondere eine hohe Thermostabilität, auf. Die erzielbaren Schichtgewichte sind jedoch nicht ausreichend, um einen hohen Korrosionsschutz in Kombination mit kataphoretischem Tauchlack zu erzielen. Die Bariumphosphatüberzüge nehmen damit eine Zwischenstellung zwischen den "dünnen" Eisenphosphatüberzügen ( $0,3 - 0,5 \text{ g/m}^2$ ) und den "dickeren" Zinkphosphatüberzügen ( $2,0 - 3,5 \text{ g/m}^2$ ) ein.

Aluminiumionen reduzieren die Phosphatschichtgewichte noch stärker, so daß es bereits ab einer Konzentration von 5 ppm  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im Phosphatierbad zu sogenannten "Passivierungserscheinungen" kommt, d. h. zu Störungen der Ausbildung von Zinkphosphatüberzügen.

Weiterhin wurden Zusätze von Magnesiumionen untersucht. Schon frühzeitig wurden die anwendungstechnisch positiven Effekte dieser Ionen erkannt (DE-A-39 20 296), die auf mehreren Effekten beruhen. Wesentlich ist auch hier die hohe Kristallstabilität beim Erhitzen. Die Abgabe von Kristallwasser, die den Kristallverbund und damit das Gesamtsystem schwächt, wird mit steigendem Magnesiumeinbau zu höheren Temperaturen verschoben. Andererseits werden die Kristalle durch Zusätze von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen kleiner, die Phosphatschicht dichter und die freie Metalloberfläche nach der Phosphatierung wird minimiert. Die Schichtgewichtsreduzierung durch Magnesiumionen ist so stark, daß andere Steuerungsgrößen, die üblicherweise auch noch zur Schichtgewichtsreduzierung herangezogen werden, wie sehr niedrige Zinkkonzentrationen ( $0,6 \text{ g/l Zn}^{2+}$ ), hohe Konzentrationen an Beschleunigern wie Natriumnitrit oder meta-Nitrobenzolsulfonat/Na-Salze nicht zusätzlich genutzt werden müssen, um eine flächenbezogene Masse im Bereich von  $1,5 - 2,0 \text{ g/m}^2$  zu erzeugen.

Weiterhin wurde der Einfluß von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen untersucht. Zusätze von kleinen Mengen Kupferionen zu Phosphatierbädern sind bereits seit 40 Jahren bekannt. So werden in der US-A-2 293 716 kleinste Mengen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen als "Beschleuniger" bzw. zur Verbesserung des Weißtons anodischer Elektrotauchlacke als "Farbneutralisator" zugesetzt. Dabei wurde beobachtet, daß Kupferzusätze das Schichtgewicht, insbesondere auf Stahl, erhöhen.

Aus der DE 40 13 483 A1 ist ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen bekannt, bei dem man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die im wesentlichen frei von Nickel sind. Als wesentliche Badbestandteile werden Zink, Mangan und geringe Gehalte an Kupfer genannt. Darüberhinaus wird durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an  $\text{Fe(II)}$  unter einem Maximalwert gehalten. Das Verfahren dient insbesondere zur Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, und der Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsver-

zinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen. Aus der EP 0 186 823 A3 sind stark saure Phosphatierlösungen mit einem pH-Wert von  $1,8 - 2,5$  bekannt, die  $7,5 - 75 \text{ g/l}$  Zinkionen,  $0,1 - 10 \text{ g/l}$  Hydroxylamin und gegebenenfalls bis  $20 \text{ g/l}$  Manganionen sowie  $5 - 75 \text{ g/l}$  Nitrationen enthalten. Die Lösungen tolerieren einen Eisengehalt von bis zu  $25 \text{ g/l}$ .

Aus der EP 0 315 059-A1 ist ein Verfahren zur Zinkphosphatierung von eisenhaltigen Oberflächen bekannt. Die gewünschte Morphologie der Zinkphosphatkristalle wird durch die Anwendung von Hydroxylammoniumsalzen, Hydroxylamin komplexen und/oder Hydroxylamin eingestellt. Sämtliche Beispiele enthalten neben Zink Nickel als weiteres, schichtbildendes Kation. Die toxikologischen Nachteile von Nickel sind bekannt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von nickelfreien Phosphatschichten zur Verfügung zu stellen, das bei Abwesenheit von Nickel auf Metalloberflächen wie Kaltwalzstahl, elektrolytisch verzinktem Stahl und Aluminium eine sehr gute Lackhaftung und einen hervorragenden Korrosionsschutz gewährleistet.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird gelöst mit Hilfe einer speziell ausgewählten Phosphatierlösung, mit der es möglich ist, kupferhaltige Phosphatschichten mit einem definierten Kupfergehalt und einer definierten

Kantenlänge der Phosphatkristalle herzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten mit einem Gehalt an Kupfer im Bereich von 0,5–5 Gew.-% und einer Kantenlänge der Phosphatkristalle im Bereich von 0,5–10 µm auf Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung enthaltend

Zink 0,2–2 g/l,

Kupfer 0,5–25 mg/l,

Phosphat 5,0–30 g/l (berechnet als  $P_2O_5$ ),

Oxidationsmittel ausgewählt aus Peroxidverbindungen, Chloraten, Permanganaten und organischen Nitroverbindungen und

Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500–5000 ppm Hydroxylamin, bezogen auf die Phosphatierlösung.

Es wurde gefunden, daß diese Phosphatierlösungen auch bei Abwesenheit von Nickel auf Metalloberflächen wie oben genannt, ohne Stippenbildung sehr gute Lackhaftung und einen hervorragenden Korrosionsschutz gewährleisten. Die so hergestellten Zinkphosphatschichten sind aus kleinen (0,5–10 µm), kompakten, dichtgewachsenen Kristallen aufgebaut.

Insbesondere wurde bei der Untersuchung kupferionhaltiger Phosphatierbäder festgestellt, daß nur sehr kleine Mengen an Kupfer(II)-Ionen in der Lösung erforderlich sind, um den gewünschten Kupfergehalt der Phosphatschicht im Bereich von 0,5–5 Gew.-% einzustellen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es daher bevorzugt, daß die Phosphatierlösung 5–20 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält, wenn die Metalloberfläche mittels Tauchverfahren mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht wird. Bei Anwendung des Spritzverfahrens ist es in gleicher Weise bevorzugt, daß die Phosphatierlösungen 1–10 ppm Kupfer(II)-Ionen enthalten, um entsprechend hohe Kupfergehalte in den Konversionsüberzug einzubauen.

Um eine einwandfreie Phosphatschichtausbildung zu gewährleisten, ist es bekannt, den pH-Wert der Phosphatierlösung auf einen Wert zwischen 3,0 und 3,8 einzustellen. Falls erforderlich, werden zur Einstellung des pH-Wertes der Phosphatierlösung weitere Kationen, beispielsweise Alkalimetallkationen und/oder Erdalkalimetallkationen mit entsprechenden, im Stand der Technik bekannten Anionen eingesetzt. Korrekturen des pH-Wertes während der Phosphatierung können beispielsweise durch basische Zusätze oder Säuren vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere auf Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen angewendet werden. Der Begriff Stahl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt neben niedriglegierten Stählen auch weiche, unlegierte Stähle und höher sowie hochfeste Stähle. Wesentlicher Inhalt der Erfindung ist, daß die wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen frei von Nickel sind. Dies bedeutet jedoch, daß unter technischen Bedingungen eine kleine Menge an Nickel(II)-Ionen in den Phosphatierbädern enthalten sein kann. Diese Menge soll jedoch in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik DE 40 13 483 A1 weniger als 0,0002–0,01 g/l, insbesondere weniger als 0,0001 g/l betragen.

Bei der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln wird Eisen(II) in Eisen(III) überführt und kann so als Eisenphosphat-Schlamm ausgefällt werden. Dementsprechend ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung typisch, daß die Phosphatierlösung bis zu 50 ppm – kurzfristig im Produktionsablauf aber auch bis zu 500 ppm – Eisen(II)-Ionen enthält. Im Falle der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, ist das Auftreten der Eisen-II-Ionen nicht schädlich.

Durch den Zusatz von Mangan(II)-Ionen werden insbesondere im Spritzen auf oberflächenveredelten Materialien feine Kristalle ausgebildet, die kaum mehr die bekannte Nadelstruktur zeigen, sondern eine wesentlich kompaktere granulare Morphologie aufweisen. Der Einsatz von Manganionen neben Zinkionen in Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren verbessert den Korrosionsschutz, insbesondere bei Verwendung oberflächenveredelter Feinbleche. Der Einbau von Mangan in die Zinkphosphatüberzüge führt zu kleineren und kompakteren Kristallen mit erhöhter Alkalistabilität. Dementsprechend besteht eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die Phosphatierlösung 0,1–5 g/l, insbesondere 0,5–1,5 g/l Mangan(II)-Ionen enthält.

Die Qualität der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten wird nicht beeinträchtigt, wenn die Phosphatierlösung Erdalkalimetallkationen, beispielsweise aus dem Betriebswasser bis zu 2,5 g/l, insbesondere Magnesium- und/oder Calciumionen enthält.

Zur Begrenzung der Eisen(II)-Ionenkonzentration sind eine Reihe von Oxidationsmitteln im Stand der Technik bekannt. So dient beispielsweise der Kontakt der Phosphatierlösung mit Sauerstoff, beispielsweise Luftsauerstoff und/oder der Zusatz geeigneter Oxidationsmittel zur Begrenzung der Eisen(II)-Ionenkonzentration. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Oxidationsmittel der Phosphatierlösungen, vorzugsweise ausgewählt aus Peroxid-Verbindungen insbesondere Wasserstoffperoxid, Perborat, Percarbonat und Perphosphat und organischen Nitroverbindungen, insbesondere Nitrobenzolsulfonat. Die Mengen an einzusetzenden Oxidationsmitteln sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sei genannt: Peroxid-Verbindung berechnet als Wasserstoffperoxid: 0,005–0,1 g/l, Nitrobenzolsulfonat: 0,005–1 g/l.

Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß man Phosphatierlösungen einsetzt, die im wesentlichen frei von Nitrit-Ionen sind. Wesentlicher Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, daß keine toxischen Zersetzungsprodukte von Nitriten, beispielsweise Nitrose Gase entstehen können, die den Produktionsablauf sehr stören.

Aus dem Stand der Technik prinzipiell bekannt ist die Verwendung von modifizierend wirkenden Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäuren, Tartrat, Citrat, Flußsäure, Alkalimetallfluoride, Bortrifluor-

rid, Silicofluorid. Während der Zusatz von Tensiden (beispielsweise 0,05 g/l) zu einer Verbesserung der Phosphatierung von leicht befetteten Metalloberflächen führt, ist es bekannt, daß Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Weinsäure, Citronensäure sowie deren Salze in einem Konzentrationsbereich von 0,03–0,3 g/l zu einer deutlichen Verminderung des Phosphatschichtgewichtes beitragen. Fluorid-Ionen begünstigen die Phosphatierung von schwerer angreifbaren Metallen und führt dabei zu einer Verkürzung der Phosphatierzeit und darüber hinaus zu einer Erhöhung der Flächendeckung der Phosphatschicht. Bekanntermaßen setzt man etwa 0,1 – 1 g/l der Fluoride ein. Durch die kontrollierte Zugabe der Fluoride wird auch die Ausbildung kristalliner Phosphatschichten auf Aluminium und dessen Legierungen möglich. Salze des Bortetrafluorids und Siliciumhexafluorids erhöhen die Aggressivität der Phosphatierbäder, was sich insbesondere bei der Behandlung von feuerverzinkten Oberflächen bemerkbar macht, weshalb diese komplexen Fluoride beispielsweise in Mengen von 0,4 – 3 g/l eingesetzt werden können.

Üblicherweise werden Phosphatierverfahren bei Temperaturen des Bades zwischen 40 und 60°C angewendet. Diese Temperaturbereiche werden sowohl im Spritzen als auch bei Spritz-Tauch- und Tauch-Applikationen eingesetzt.

Die zu phosphatierenden Metalloberflächen werden nach an sich im Stand der Technik bekannten Verfahren vor der Phosphatierung gereinigt, gespült und sofern erforderlich mit Aktivierungsmitteln, insbesondere auf der Basis von Titanphosphaten behandelt.

Hydroxylamin kann im Sinne der vorliegenden Erfindung aus jeder beliebigen Quelle stammen. Dementsprechend kann erfindungsgemäß jede Verbindung eingesetzt werden, die Hydroxylamin oder ein Derivat davon liefert, beispielsweise ein Hydroxylaminsalz oder ein Hydroxylaminkomplex, der häufig in Hydratform vorliegt. Einsetzbare Beispiele umfassen Hydroxylaminphosphat, Hydroxylaminnitrat, Hydroxylaminsulfat (auch Hydroxylammoniumsulfat ( $\text{NH}_2\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) genannt) oder deren Mischung. Insbesondere bevorzugt ist als Hydroxylamin-Quelle das Hydroxylaminsulfat, das ein stabiles Salz des Hydroxylamins ist.

## Beispiele

### Verfahrensengang

#### 1. Entfetten mit einem handelsüblichen mildalkalischen Reiniger (Ridoline® 1558)

Ansatz: 2%  
Temperatur: 55°C  
Zeit: 4 Min.

#### 2. Spülen mit Betriebswasser

Temperatur: Raumtemperatur  
Zeit: 1 Min.

#### 3. Aktivieren mit einem oligo/polymeren Titanphosphate enthaltendem Aktivierungsmittel (FIXODINE® 950)

Ansatz: 0,1% in vollentsalztem Wasser  
Temperatur: Raumtemperatur  
Zeit: 1 Min.

#### 4. Phosphatieren mit der jeweils in den Beispielen und Vergleichsbeispielen genannten Lösung

Ansatz: siehe Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele 1 und 2  
Temperatur: ca. 53°C  
Zeit: ca. 4 Min.

#### 5. Spülen mit Betriebswasser

Temperatur: Raumtemperatur  
Zeit: 1 Min.

#### 6. Nachpassivieren mit einer handelsüblichen Nachpassivierung (DEOXYLYTE® 41)

Ansatz: 0,1 Vol.-%;  
Temperatur: 40°C  
Zeit: 1 Min.

#### 7. Spülen mit vollentsalztem Wasser.

### Beispiel 1

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfah-

rensganges aus

Zn(II) 1,1 g/l,  
Mn(II) 0,8 g/l,  
Cu(II) 0,015 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 17,5 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2,0 g/l,  
SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 0,95 g/l,  
F<sup>-</sup> 0,2 g/l,  
Beschleuniger (Hydroxylammoniumsulfat) 1,7 g/l,  
Gesamtsäure 22,7 Punkte,  
Freie Säure 0,9 Punkte

5

10

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54°C im Verlauf von 3 min eine Oberfläche aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 1a) und elektrolytisch verzinktes Feinblech (ZE) (Beispiel 1b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden werden.

15

#### Vergleichsbeispiel 1

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrens aus

20

Zn(II) 1,0 g/l,  
Mn(II) 1,4 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 16,9 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2,0 g/l,  
SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 1,0 g/l,  
F<sup>-</sup> 0,2 g/l,  
Beschleuniger (Hydroxylammoniumsulfat) 1,8 g/l,  
Gesamtsäure 21,8 Punkte,  
Freie Säure 0,9 Punkte

25

30

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54°C im Verlauf von 3 min eine Oberfläche aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 1a) und elektrolytisch verzinktes Feinblech (ZE) (Beispiel 1b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden wurden.

35

#### Vergleichsbeispiel 2

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrens aus

40

Zn(II) 1,0 g/l,  
Mn(II) 0,7 g/l,  
Ni(II) 0,9 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 17,3 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 3,5 g/l,  
SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 0,25 g/l,  
Beschleuniger (NaNO<sub>2</sub>) 0,15 g/l,  
Badtemperatur 50 bis 52°C,  
Gesamtsäure 21,7 Punkte,  
Freie Säure 1,1 Punkte

45

50

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54°C im Verlauf von 3 min eine Oberfläche aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 1a) und elektrolytisch verzinktes Feinblech (ZE) (Beispiel 1b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden wurden.

55

Die Korrosionsschutzwirkung der erfindungsgemäßen Phosphatierung wurde entsprechend der Normen des Verbandes der Automobilindustrie e.V. (VDA 621-414 (Freibewitterung) und VDA 621-415 Wechselklimatest)) bestimmt.

Die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen durch Freibewitterung dient der Ermittlung der Korrosionsschutzwirkung von Kraftfahrzeuglackierungen unter dem Einfluß der natürlichen Bewitterung bei Gesamtaufbau wie im Beispiel ohne Lichtschutz und zusätzlicher Beanspruchung durch Besprühen mit Salzlösung.

60

Probeanstriche bestehend aus einem automobiltypischen Aufbau aus KTL, Füller, Decklack weiß, jeweils nach Ford-Spezifikation werden parallel zur Längsseite mit einer geraden, kontrolliert bis zum Metalluntergrund durchgehenden Ritzspur versehen. Die Probeanstriche werden auf geeigneten Gestellen gelagert. Sie werden wöchentlich einmal mit einer verdünnten Natriumchloridlösung reichlich besprüht.

65

Die Prüfzeit im vorliegenden Fall betrug 6 Monate.

Zur Endbeurteilung werden die Probeanstriche mit klarem, fließenden Wasser abgespült, gegebenenfalls mit

Preßluft oberflächlich trocken geblasen und auf sichtbare Veränderung betrachtet. Die vom Ritz nach beiden Seiten ausgehende sichtbare Unterrostung wird festgestellt. Die Breite der neben dem Ritz durch Rost beschädigten Metallfläche ist im allgemeinen auf der Anstrichoberfläche leicht zu erkennen. Zur Auswertung wird die durchschnittliche Gesamtbreite der Unterrostungszone in mm gemessen. Dazu wird die Breite an mehreren Stellen gemessen und der arithmetische Mittelwert gebildet.

Die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder Beanspruchung dient dazu, den Korrosionsschutz von Kraftfahrzeuglackierungen mit einem zeittraffenden Laborverfahren zu beurteilen, welches Korrosionsvorgänge und Korrosionsbilder bewirkt, die mit den im Fahrbetrieb entstehenden gut vergleichbar sind. Die Kurzprüfung simuliert insbesondere die von einer Anstrichverletzung ausgehende Unterrostung sowie die Rand- und Kantenrostung bei speziellen Korrosionsprüfblechen oder Bauteilen mit bekannten Schwachstellen des Anstriches und den Flächenrost.

Analog zu den Untersuchungen der Freibewitterung wurden auch hier Probeplatten parallel zur Längsseite mit einer geraden, bis zum Metalluntergrund durchgehenden Ritzspur versehen.

Die Probeplatten wurden im Prüfgerät in einem Winkel von 60° bis 75° zur Waagerechten aufgestellt.

Ein Prüfzyklus dauert 7 Tage und besteht aus

1 Tag = 24 h Salzsprühnebelprüfung SS DIN 50 021

4 Tage = 4 Zyklen Kondenswasser — Wechselklima KFW DIN 50 017 und

2 Tage = 48 h Raumtemperatur 18° bis 28°C nach DIN 50 014.

Die Prüfzeit beträgt 10 Zyklen entsprechend 70 Tage.

Nach Beendigung der Prüfung werden die Probeplatten mit klarem, fließenden Wasser abgespült, gegebenenfalls mit Preßluft oberflächlich trockengeblasen und auf sichtbare Veränderungen betrachtet. Die vom Ritz nach beiden Seiten ausgehende sichtbare Unterrostung wird festgestellt.

Im allgemeinen ist die Breite der neben dem Ritz durch Rost beschädigten Metalloberfläche als Blasen- oder Rostspur auf der Lackoberfläche leicht erkennbar. Ergänzend kann mit einer schräggehaltenen Messerklinge, z. B. mit einem Radiermesser, der unterrostete Anstrichfilm bis zur noch festhaftenden Zone vorsichtig entfernt werden.

Zur Auswertung wird auch hier die durchschnittliche Gesamtbreite der Unterrostungszone in mm gemessen. Dazu wird die Breite an mehreren Stellen gemessen und der arithmetische Mittelwert gebildet.

30

35

40

45

50

55

60

65

# Korrosiontestergebnisse

## 3-Schicht-Lacksystem

Freibewitterung

Wechselklimatetest

VDA 621-414

VDA 621-415

6 Monate

Unterwanderung

Unterwanderung

Steinschlag-

mm

mm

Kennwert

## Beisp. 1

|       |     |     |     |     |     |     |     |   |   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|---|
| Stahl | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 1-2 | 1 | 1 |
| ZE    | 0   | 0   | 0   | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 1   | 1 | 1 |

## Vergl. Beisp. 1

|       |     |     |     |     |     |     |   |     |   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|---|
| Stahl | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 0,5 | 0,8 | 0,9 | 1 | 1-2 | 1 |
| ZE    | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 2,8 | 3,3 | 2,5 | 6 | 6   | 6 |

## Vergl. Beisp. 2

|       |     |     |     |     |     |     |   |   |   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|---|---|
| Stahl | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 1 | 1 | 1 |
| ZE    | 0   | 0,3 | 0   | 1,6 | 1,0 | 1,3 | 1 | 1 | 1 |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten mit einem Gehalt an Kupfer im Bereich von 0,5 bis 5,0 Gew.-% und einer Kantenlänge der Phosphatkristalle im Bereich von 0,5 bis 10 µm auf Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung enthaltend

Zink 0,2–2 g/l

Kupfer 0,5–25 mg/l

Phosphat 5,0–30 g/l (berechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Oxidationsmittel ausgewählt aus Peroxidverbindungen, Chloraten, Permanganaten und organischen Nitroverbindungen und

Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500–5000 ppm Hydroxylamin bezogen auf die Phosphatierlösung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bis zu 500 ppm Eisen(II)-Ionen, insbesondere bis zu 50 ppm Eisen (II)-Ionen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bei Anwendung

von Tauchverfahren 5—20 ppm Kupfer(II)-Ionen und bei Anwendung von Spritzverfahren 1—10 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung 0,15—5 g/l, insbesondere 0,5—1,5 g/l Mangan(II)-Ionen enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich Erdalkalimetallkationen, insbesondere Magnesium und/oder Calciumionen in einer Menge von bis zu 2,5 g/l enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel der Phosphatierlösung ausgewählt ist aus Peroxid-Verbindungen, organischen Nitroverbindungen, insbesondere Nitrobenzolsulfonat.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Phosphatierlösung einsetzt, die im wesentlichen frei von Nitriten ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylaminsalz ausgewählt ist aus Hydroxylammoniumphosphat, Hydroxylammoniumnitrat, Hydroxylammoniumsulfat oder deren Gemische untereinander.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche ausgewählt ist aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung durch Spritzen, Tauchen oder Spritz-Tauchen in Kontakt bringt.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere einer kataphoretischen Tauchlackierung.